

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-262653

(43)公開日 平成11年(1999)9月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00	A
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	C
			L
B 0 1 F 17/44		B 0 1 F 17/44	
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)			

(21)出願番号	特願平10-66958	(71)出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(22)出願日	平成10年(1998)3月17日	(72)発明者	石田 実咲 兵庫県尼崎市大庄西町4-12-1
		(72)発明者	遠藤 さおり 兵庫県西宮市東鳴尾町1-6-26
		(72)発明者	梶島 俊樹 埼玉県上尾市緑丘2-3-7-301
		(72)発明者	鎌尾 敦子 埼玉県浦和市針ヶ谷2-2-6-401

(54)【発明の名称】 水中油型マイクロエマルションおよびそれを含有する化粧料

(57)【要約】

【課題】加熱安定性、経時安定性および低温保存からの復元性に優れ、多種の油性物質に適用可能な水中油型マイクロエマルションおよびそれを含有する化粧料を提供する。

【解決手段】a. 平均重合度が5～15であるポリグリセリンとオレイン酸純度75重量%以上の組成を有する脂肪酸との反応物であるポリグリセリン脂肪酸エステル型非イオン性界面活性剤0.1～30重量%、b. 多価アルコール40～80重量%、c. 油性物質0.1～20重量%およびd. 水5～59.8重量%を含有することを特徴とする水中油型マイクロエマルションおよびそれを含有する化粧料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a. 平均重合度が5～15であるポリグリセリンとオレイン酸純度75重量%以上の組成を有する脂肪酸との反応物であるポリグリセリン脂肪酸エステル型非イオン性界面活性剤0.1～30重量%、b. 多価アルコール40～80重量%、c. 油性物質0.1～20重量%およびd. 水5～59.8重量%を含有することを特徴とする水中油型マイクロエマルジョン。

【請求項2】 a. 平均重合度が5～15であるポリグリセリンとオレイン酸純度75重量%以上の組成を有する脂肪酸との反応物であるポリグリセリン脂肪酸エステル型非イオン性界面活性剤0.1～30重量%、b. 多価アルコール40～80重量%、c. 油性物質0.1～20重量%およびd. 水5～59.8重量%から構成される水中油型マイクロエマルジョンを含有することを特徴とする化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は安定な水中油型マイクロエマルジョンおよびそれを含有する化粧料に関し、さらに詳しくは加熱安定性、経時安定性および低温保存からの復元性に優れ、多種の油性物質に適用可能な水中油型マイクロエマルジョンおよびそれを含有する化粧料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般的に皮膚用化粧料や浴用化粧料の中でも常温で液状を呈する製品に香料、油溶性ビタミン類、エステル油、油脂、炭化水素油等の油性物質を配合する場合、エタノールおよび界面活性剤を使用して可溶化、分散ないし乳化することが行われている。ところが近年特にアレルギー等を考慮してエタノールを使用することが好まれない場合がある。また、界面活性剤としてはイオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤があるが、通常安全性の面からレシチン、ポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ショ糖脂肪酸エステル等の非イオン性界面活性剤が使用されている。

【0003】しかし、上述のエタノールおよび非イオン性界面活性剤による可溶化、分散ないし乳化して配合する場合、用いる油性物質の制約が多く、界面活性剤を多く配合する必要があるだけでなく、経時変化や温度変化により分離等を生じ易かった。特にトリグリセライド等の極性油を安定に配合することは困難であった。一方、マイクロエマルジョンは油あるいは水を可溶化して膨潤したミセル水溶液あるいはミセル油溶液であり、熱力学的に安定であることが知られている。油性物質をマイクロエマルジョンとしてから化粧料に配合すると、少量の界面活性剤の配合で安定な系が得られ、特に透明な化粧水、浴用剤等への油性物質の可溶化に適している。

【0004】また、マイクロエマルジョンではビタミン

Λ、ビタミンD、ビタミンE、リノール酸、ドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸等の一般的に不安定な油性物質が比較的安定な状態として保存される。これまで化粧料に利用されているマイクロエマルジョンとしてはエステル油と非イオン性界面活性剤とを組み合わせたエマルジョン（特開昭63-126544号公報）や特定の油分と親水性界面活性剤およびアルコール類を組み合わせたエマルジョン（特開平1-288330号公報、特開平1-293131号公報および特開平6-40877号公報）、ポリグリセリンポリオキシエチレンブチルエーテル化合物と不飽和脂肪族アルコールを組み合わせたエマルジョン（特開平2-157035号公報）等があるが、いずれも使用する油性物質が限定されて汎用性が低く、長時間の加熱等により分離や濁りを生じ易かった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記課題を解決し、加熱安定性、経時安定性および低温保存からの復元性に優れ、多種の油性物質に適用可能な水中油型マイクロエマルジョンおよびそれを含有する化粧料を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために研究を重ねたところ、特定の組成を有するポリグリセリン脂肪酸エステル、多価アルコール、油性物質および水を特定の比率で組み合わせることで目的の水中油型マイクロエマルジョンを得るに至った。

【0007】すなわち本発明は、a. 平均重合度が5～15であるポリグリセリンとオレイン酸純度75重量%以上の組成を有する脂肪酸との反応物であるポリグリセリン脂肪酸エステル型非イオン性界面活性剤0.1～30重量%、b. 多価アルコール40～80重量%、c. 油性物質0.1～20重量%およびd. 水5～59.8重量%を含有することを特徴とする水中油型マイクロエマルジョンおよびそれを含有する化粧料である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるa. ポリグリセリン脂肪酸エステル型非イオン性界面活性剤のグリセリンの平均重合度は5～15であり、好ましくは7～13、さらに好ましくは8～12である。平均重合度が5より小さいと親水性が強くなるため水中油型エマルジョンを形成し難くなり、15より大きいと極端にハンドリングが悪くなる。ここで、グリセリンの平均重合度は水酸基価によって求められ、例えば平均重合度10であるデカグリセリンの水酸基価は890である。

【0009】また、脂肪酸はオレイン酸純度75重量%以上であり、好ましくは80重量%以上、更に好ましくは85重量%以上である。オレイン酸純度が75%より小さいとマイクロエマルジョンの経時安定性や加熱安定性が悪くなる。ポリグリセリンと脂肪酸の反応モル比と

してはポリグリセリン/脂肪酸=0.8/1~1.5/1の範囲が好ましく、更に好ましくは0.9/1~1.3/1である。モル比は0.8/1より小さいと親油性が強くなり水中油型エマルジョンを形成し難くなる傾向にあり、1.5/1より大きいと不純物としてポリグリセリンを多く含むことになり活性剤純度が低くなることから好ましくない

【0010】本発明に用いられるb.多価アルコールは一般に化粧料に使用される2個以上の水酸基を有する化合物であり、エチレングリコール、ジエチレングリコール、10 ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ソルビトール、マルチトール等が挙げられ、好ましくはプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリンである

【0011】本発明に用いられるc.油性物質は一般に化粧品に使用される極性油から非極性油までの全ての油性物質であり、天然のものと合成のものがある。具体的にはβ-カロテン、アトナー色素、ウコン色素、エビ色素、オキアミ色素、マリーゴールド色素、シコン色素等の油溶性色素、油溶性甘草エキス等の油溶性エキス、メントール、オイゲノール、ゲラニオール、精油等の香料、ビタミンA、ビタミンD、ビタミンE等の油溶性ビタミン、酸化防止剤、紫外線吸収剤、保存料、殺菌剤、動物油および植物油等の天然油脂、エステル油、炭化水素油、シリコン油、フッ素系油剤等が挙げられ、好ましくは香料、油溶性ビタミン、紫外線吸収剤および天然油脂等である

【0012】本発明に用いられるd.水は一般に化粧品に使用されるものであり、例えば、イオン交換水、蒸留水等の精製水、水道水、天然水、アルカリイオン水等が挙げられる。

【0013】本発明のa.成分であるポリグリセリン脂肪酸エステル型非イオン性界面活性剤は組成物全量中に0.1~30重量%、好ましくは0.5~20重量%、さらに好ましくは1~15重量%含有される。0.1重量%未満では加熱安定性および経時安定性ともに悪くなり、30重量%を超えるとゲル化を生じるだけでなく、40 コスト的に不利である。

【0014】b.成分である多価アルコールは組成物全量中に10~80重量%、好ましくは45~75重量%、さらに好ましくは50~70重量%含有される。40重量%未満では加熱安定性や低温保存からの復元性が悪くなり、80重量%を超えると経時安定性が悪くなる。

【0015】c.成分である油性物質は組成物全量中に0.1~20重量%、好ましくは0.5~15重量%、さらに好ましくは1~10重量%含有される。0.1重

量%未満では油性物質の配合量が少なすぎることから本発明の効果が十分に発揮されないばかりでなくエマルジョンを形成し難くなり、20重量%を超えるとゲル化等を生じマイクロエマルジョンの調製が困難となる。

【0016】d.成分である水は組成物全量中に5~59.8重量%、好ましくは5~54重量%、さらに好ましくは7~48重量%含有され。5重量%未満では経時安定性に問題を生じ、また、本発明の他成分の配合範囲から上限は59.8重量%である。

【0017】なお、本発明のマイクロエマルジョンおよびそれを含有する化粧料には、多種の添加剤を本発明の性能を損なわない範囲で配合することも可能である。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンエステル等の非イオン性界面活性剤、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルアミノ酢酸塩等の両性界面活性剤、アシルメチルタウリン塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アミドエーテル硫酸エステル塩等の陰イオン性界面活性剤、キサンタンガム、カルボキシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性高分子、酸およびアルカリ、無機塩、有機塩等のpH調製剤を配合できる。

【0018】また、本発明のマイクロエマルジョンの調製では、超高压ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、ナノマイザー、アルティマイザー等の均質化処理機により均質化処理を行うことが好ましく、特に、マイクロフルイダイザーを使用して均質加圧が1000kg/cm<sup>2</sup>以上で均質化処理を行うことが好ましい。さらに本発明のマイクロエマルジョンを化粧料に配合する場合の添加量は特に限定されないが油性物質の効果を考慮すると好ましくは0.01重量%以上、更に好ましくは0.1重量%以上である。

【0019】本発明に使用される化粧料は皮膚や毛髪に直接使用される化粧料および浴用化粧料全てであり、中でも透明なものが好ましい。例えば化粧水、ボディローション、ヘアリキッド、ヘアトニック、育毛剤、浴用剤等である。

【0020】

【実施例】次に実施例によって本発明を更に詳細に説明する。

実施例1~7および比較例1~10

表1に示すポリグリセリン脂肪酸エステル型非イオン性界面活性剤を使用して表2および表3に示すマイクロエマルジョンを調製し、下記の方法により評価を行なった。結果を表2および表3に示す。なお、表2および表3に示すマイクロエマルジョンは以下のようにして調製した。すなわち、500mlビーカーにa.成分であるポリグリセリン脂肪酸エステル型非イオン性界面活性剤、b.成分である多価アルコールおよびd.成分である水を添加しながら混合し、完全に溶解した。その溶液

にc、成分である油性物質を添加しながら混合して、マイクロフルイダイザー〔型式：M-110E/II、みづほ工業（株）製〕により均質加圧1500kg/cm<sup>2</sup>、パス回数1回で均質化処理を行い、透明なマイクロエマルジョンを得た。

#### 【0021】（1）透明性

25℃におけるエマルジョンの外観を観察して、下に示す3段階で評価した。なお、判定は両方の試験条件において○であれば○とし、少なくとも一方の条件においては△であれば△とし、少なくとも一方が×であれば×とした。

○：透明性良好（均一な透明液体である。）

△：透明性やや不良（均一であるが若干濁りを有する。）

×：透明性不良（白濁もしくは分離している。）

#### 【0022】（2）加熱安定性

試料を約80℃で30分および約130℃で5分間加熱し、冷却後その外観を観察して、下に示す3段階で評価した。

○：加熱安定性良好（均一な透明液体であり、外観の変化がない。）

△：加熱安定性やや不良（若干分離または若干濁りを生じる。）

\*

表1

ポリグリセリン 脂肪酸エステル型 非イオン性 界面活性剤	原料			反応モル比 (ポリグリセリン/ 脂肪酸)	水酸基価
	ポリグリセリン		脂肪酸		
	水酸基価	平均重合度	オレイン酸純度(%)		
A	890	9.9	80	1/1	600
B	892	9.7	85	1/1	606
C	886	10.2	90	1/1	588
D	890	9.9	99	1/1	598
E	888	10.0	65	1/1	598

【0026】

\*×：加熱安定性不良（白濁もしくは分離する。）

#### 【0023】（3）経時安定性

試料を透明ガラス容器に密封して0℃、25℃および45℃の恒温槽で1ヶ月間静置保存し、その外観を観察して、下に示す3段階で評価した。

○：安定性良好（いずれの温度条件においても透明液体であり、外観の変化がない。）

△：安定性やや不良（いずれかの温度条件において若干分離または若干濁りを生じる。）

×：安定性不良（いずれかの温度条件において凝固もしくは分離または白濁する。）

#### 【0024】（4）低温保存からの復元性

試料を-20℃で固化させた後、室温にて6時間静置して液状に復元させる。この操作を3回繰り返した後の外観を観察して、下の3段階で評価した。

○：復元性良好（均一透明液体であり、外観の変化がない。）

△：復元性やや不良（増粘するもしくは若干分離を生じる。または若干濁りを有する。）

×：復元性不良（凝固もしくは分離または白濁する。）

#### 【0025】

【表1】

【表2】

表2

	実 施 例 (重量%)						
	1	2	3	4	5	6	7
a. A	10	—	—	—	1	5	—
a. B	—	14	—	—	12	—	8
a. C	—	—	12	—	—	—	—
a. D	—	—	—	13	—	—	—
E	—	—	—	—	—	—	—
b. グリセリ	—	—	30	52	—	68	20
b. プロピレングリ	—	—	—	—	55	—	—
b. ジプロピレングリ	60	—	—	—	—	—	—
b. 1,3-ブチレングリ	—	60	35	—	—	—	40
c. ビタミン A	7	—	—	—	—	—	—
c. ビタミン E	—	9	—	—	—	—	2
c. マリゴールド色素	—	—	—	8	—	—	—
c. 油溶性甘草根	—	—	—	—	9	—	—
c. ラベンダー油	—	—	8	—	—	—	—
c. L-メントール	—	—	—	—	—	—	1
c. グラウオール (合成香料)	—	—	—	—	—	5	2
d. 精製水	23	17	15	27	23	22	27
計	100						
透明性	○	○	○	○	○	○	○
加熱安定性	○	○	○	○	○	○	○
経時安定性	○	○	○	○	○	○	○
低温保存からの復元性	○	○	○	○	○	○	○

【0027】

\* \* 【表3】

表3

	比 較 例 (重量%)						
	1	2	3	4	5	6	7
a. A	—	—	—	—	—	—	3
a. B	—	—	—	—	—	3	12
a. C	—	—	—	—	10	—	—
a. D	—	—	33	—	—	—	—
E	—	—	—	12	—	—	—
b. グリセリ	—	—	—	20	—	—	—
b. プロピレングリ	—	—	40	—	—	88	20
b. ジプロピレングリ	60	—	—	—	35	—	—
b. 1,3-ブチレングリ	—	57	—	30	—	—	30
c. ビタミン A	—	—	—	—	—	—	—
c. ビタミン E	8	—	10	—	—	—	—
c. マリゴールド色素	—	—	—	—	—	—	—
c. 油溶性甘草根	—	—	—	10	—	—	—
c. ラベンダー油	—	10	—	—	—	—	—
c. L-メントール	—	—	—	—	—	—	2
c. グラウオール (合成香料)	—	—	—	—	8	2	20
d. 精製水	22	18	17	28	47	7	13
モノリブ酸エチル	10	—	—	—	—	—	—
酵素処理タン	—	15	—	—	—	—	—
計	100						
透明性	○	×	×	○	△	○	×
加熱安定性	△	×	×	○	△	○	×
経時安定性	×	×	×	×	×	×	×
低温保存からの復元性	○	×	×	△	×	○	×

【0028】実施例1～7より、本発明の成分を用いた50マイクロエマルションは加熱安定性、経時安定性および

低温保存からの復元性に優れていた。一方、比較例1～7では十分な性能が得られていない。つまり、比較例1および比較例2ではa.成分を本発明以外の非イオン性界面活性剤に置き換えて配合していることから加熱安定性および経時安定性が悪くなっており、比較例3ではa.成分が本発明の範囲を超えて配合されていることから凝固してしまっている。また、比較例4ではa.成分のポリグリセリン脂肪酸エステル型非イオン性界面活性剤の組成が本発明の範囲を外れて配合されていることから経時安定性および低温保存からの復元性が悪くなっている。そして、比較例5ではb.成分が本発明の範囲より少なく配合されていることから調製直後に若干ゲル化するだけでなく、経時安定性および低温保存からの復元性が悪くなっており、比較例6ではb.成分が本発明の範囲を超えて配合されている為に経時安定性が悪くなっている。さらに、比較例7ではc.成分が本発明の範囲を超えて配合されていることから調製直後に完全に白濁していた

#### 【0029】実施例8～14

実施例1、実施例2、実施例6および実施例7のマイクロエマルジョンを使用して表4に示す透明化粧水を調製し、下記の方法により評価を行なった。結果を表4に示す

#### 【0030】(1) 透明性

25℃における化粧水の外観を観察して、下に示す3段階で評価した

\*

\*○：透明性良好（均一な透明液体である。）

△：透明性やや不良（均一であるが若干濁りを有する。）

×：透明性不良（白濁もしくは分離している。）

#### 【0031】(2) 経時安定性

試料を5℃、25℃および40℃で1ヶ月間保存し、その外観を観察して、下に示す3段階で評価した。

○：安定性良好（いずれの温度条件においても透明液体であり、外観の変化がない。）

△：安定性やや不良（いずれかの温度条件において若干分離または若干濁りを生じる。）

×：安定性不良（いずれかの温度条件において分離または白濁する。）

#### 【0032】(3) 低温保存からの復元性

試料を-20℃で固化させた後、室温にて6時間静置して液状に復元させる。この操作を3回繰り返した後の外観を観察して、下の3段階で評価した。

○：復元性良好（均一透明液体であり、外観の変化がない。）

△：復元性やや不良（若干分離を生じる。または若干濁りを有する。）

×：復元性不良（分離または白濁する。）

表4より、実施例8～14の化粧水は全て透明性、経時安定性および復元性に優れていた。

#### 【0033】

#### 【表4】

表4

	実施例（重量％）						
	8	9	10	11	12	13	14
マイクロエマルジョン1（実施例1）	2	—	—	—	—	—	—
マイクロエマルジョン2（実施例2）	—	1	—	—	—	—	—
マイクロエマルジョン6（実施例6）	—	—	1	1	—	—	—
マイクロエマルジョン7（実施例7）	—	—	—	—	3	2	2
グリセリン	5	5	5	2	2	7	—
ジブチレングリコール	—	—	—	4	3	—	4
1,3-ブチレングリコール	3	3	3	—	—	5	2
70%ソルビトール水溶液	—	3	—	—	3	3	—
1%ヒドロキシナトリウム水溶液	—	1	—	0.5	—	1	—
50%トリドノカルボン酸ナトリウム水溶液	—	0.5	—	—	0.5	—	0.2
クエン酸・1水和物	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1
クエン酸3ナトリウム・2水和物	0.3	0.5	0.3	0.15	0.3	0.5	0.15
エタノール	—	—	—	5	—	3	5
メチルパラベン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
フェニキシメチル	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
精製水	残 部						
計	100						
透明性	○	○	○	○	○	○	○
経時安定性	○	○	○	○	○	○	○
低温保存からの復元性	○	○	○	○	○	○	○

#### 【0034】実施例15～21

実施例1、実施例3、実施例4および実施例5のマイクロ

エマルジョンを使用して表5に示す透明浴用剤を調製し、下記の方法により評価を行なった。結果を表5に示

す

【0035】(1) 透明性

25℃における浴用剤の外観を観察して、下に示す3段階で評価した。

○：透明性良好（均一な透明液体である。）

△：透明性やや不良（均一であるが若干濁りを有する。）

×：透明性不良（白濁もしくは分離している。）

【0036】(2) 経時安定性

試料を5℃、25℃および40℃で1ヶ月間保存し、その外観を観察して、下に示す3段階で評価した。

○：安定性良好（いずれの温度条件においても透明液体であり、外観の変化がない。）

△：安定性やや不良（いずれかの温度条件において若干分離または若干濁りを生じる。）

\*

\*×：安定性不良（いずれかの温度条件において分離または白濁する。）

【0037】(3) 低温保存からの復元性

試料を-20℃で固化させた後、室温にて6時間静置して液状に復元させる。この操作を3回繰り返した後の外観を観察して、下の3段階で評価した。

○：復元性良好（均一透明液体であり、外観の変化がない。）

△：復元性やや不良（若干分離を生じる。または若干濁りを有する。）

×：復元性不良（分離または白濁する。）

表5より、実施例15～21の透明浴用剤は全て透明性、経時安定性および復元性に優れていた。

【0038】

【表5】

表5

	実施例（重量％）						
	15	16	17	18	19	20	21
マイクロエマルジョン1（実施例1）	5	—	—	5	—	—	—
マイクロエマルジョン3（実施例3）	—	10	—	—	—	—	10
マイクロエマルジョン4（実施例4）	—	—	20	10	—	—	10
マイクロエマルジョン5（実施例5）	—	—	—	—	30	20	—
クエン酸・1水和物	1	1	1	—	1	—	1
クエン酸3ナトリウム・2水和物	1	1	1	—	1	—	1
炭酸ナトリウム	—	—	—	1	—	1	—
イソノール	—	—	—	10	—	20	—
ジメチルベンゼン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
フェニルエタノール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
精製水	残 部						
計	100						
透明性	○	○	○	○	○	○	○
経時安定性	○	○	○	○	○	○	○
低温保存からの復元性	○	○	○	○	○	○	○

【0039】

【発明の効果】本発明のマイクロエマルジョンは加熱安定性、経時安定性および低温保存からの復元性に優れ、

多種の油性物質に適応可能である。また、該マイクロエマルジョンを配合した透明化粧水や透明浴用剤は経時安定性および復元性に優れている。